
Polimerización Radicálica Controlada por Transferencia de Átomos (ATRP), una alternativa para la elaboración de materiales poliméricos controlados

***Leticia Arizbeth Ramírez Mendoza, Aidé Sáenz Galindo¹, Adalí Castañeda Facio¹, Lluvia López López¹, Pablo González Morones².**

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza esq. José Cárdenas Valdés, C.P. 25280, Saltillo, Coah., México, ²Centro de Investigación y de Química Aplicada, departamento de Materiales Avanzados. Blvd. Enrique Reyna 140. Saltillo, Coah., Mexico.

Polimerització radical controlada per transferència d'àtoms (ATRP), una alternativa per l'elaboració de materials polimèrics controlats

Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), an alternative for the preparation of controlled polymeric materials

Recibido: 28 de mayo de 2014; revisado: 7 de octubre de 2014; aceptado: 27 de noviembre de 2014

RESUMEN

Las nuevas técnicas de polimerización radical controlada han sido de gran importancia en los últimos años, como una necesidad para llevar a cabo el diseño y síntesis con estructuras definidas. Existe una gran importancia en el razonamiento y estudio del alcance de estas técnicas. En la presente revisión se hace énfasis en la técnica de polimerización controlada ATRP, analizando los pasos principales de la ruta de síntesis.

Palabras clave: ATRP, técnicas de polimerización.

SUMMARY

Recently the new techniques of preparation of polymer with architectures more cantided have shown high importance as a necessary in order to design and synthesized much more controlled polymeric materials. There is great importance in the study of reasoning and scope of these

techniques. In the present paper the controlled radical polymerization was analyzed in the most relevant steps of the synthesis.

Keywords: ATRP, polymerization techniques.

RESUM

Les noves tècniques de polimerització radical controlada han estat de gran importància en els últims anys, com una necessitat per dur a terme el disseny i la síntesi amb estructures definides. Hi ha una gran importància en el raonament i estudi de l'abast d'aquestes tècniques. En la present revisió es fa èmfasi en la tècnica de polimerització controlada ATRP, analitzant els passos principals de la ruta de síntesi.

Paraules clau: ATRP, tècniques de polimerització

*Autor para la correspondencia: arizbeth.ramirez@uadec.edu.mx

INTRODUCCIÓN

Actualmente estudio e investigación de los polímeros tiene gran auge, ya que estos se encuentran presentes en la materia vegetal, animal, mineral, también los podemos encontrar en el cuerpo humano como las uñas, cabello y músculos; así mismo existe una infinidad de objetos hechos en su totalidad o parcial de algún polímero como la ropa, zapatos, lentes, computadoras, partes de automóviles, barcos, aviones, etc.¹

Actualmente la ciencia de los polímeros está basada en la investigación, pero inicialmente en el desarrollo de la tecnología polimérica.

Durante los últimos años se han producido importantes avances en la química orgánica como consecuencia de la combinación de técnicas de control estructural a nivel molecular y criterios de diseño, lo que permite obtener polímeros con estructura bien definida.² Una de las estrategias a seguir tiene como objetivo el desarrollo de macromoléculas complejas para obtener materiales con nuevas funciones como lo es en la industria automotriz al diseñar partes con más resistencia, chalecos antibalas, entre otros, y propiedades de: resistencia mecánica, resistencia al impacto por mencionar algunas. Es un hecho que pequeños cambios estructurales dan lugar a efectos drásticos en las propiedades de los polímeros.¹

Por lo tanto la síntesis de materiales poliméricos con composición, estructura y funcionalidades bien definidas han sido la innovación para desarrollar nuevas metodologías de polimerización. En particular, las técnicas de polimerización vivientes, son empleadas para este fin. Hasta hace algunos años solo se conocían métodos iónicos para obtener dichos materiales, sin embargo estos métodos de polimerización iónicos requieren estrictas condiciones de reacción y tienen como limitante el número de monómeros polimerizables controladamente.³

Desde los años 50 se ha buscado la manera de desarrollar un proceso de polimerización controlada/viviente para la creación de polímeros bien definidos de una manera sencilla y de bajo costo. A mediados de los 90's, diversos laboratorios en el mundo pudieron lograr esta meta desarrollando los primeros métodos de polimerización radical controlada.⁴

Cuando se introdujo el concepto de equilibrio dinámico a la polimerización por radicales, se dio acceso a polímeros con peso molecular controlado, una gran variedad de arquitecturas, poca polidispersidad y diversas funcionalidades.²

La formación de este equilibrio, se puede llevar a cabo con un método que emplea la desactivación reversible de la propagación de radicales para formar especies latentes que pueden ser reactivos intermitentemente de forma catalítica.

Las técnicas de polimerización radical controlada (PRC) más usadas son.⁵

- Polimerización mediada por nitroxidos (NMP).
- Polimerización controlada por la reacción reversible de adición-fragmentación con transferencia de cadena (RAFT).
- Polimerización por transferencia con yodo de modo inverso (RITP).
- Polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP).

Debido a la importancia de estos procesos de polimerización en el presente artículo de revisión se centra en uno de ellos: la polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP), el cual es considerado un método moderno y económico, utilizando reactivos que debido a su composición química brindan diferentes propiedades y estabilidad estructural a sus productos finales, los cuales son modificados fácilmente. En la actualidad este método es puesto en práctica y su investigación está en constante avance. A continuación se explica a detalle.

Polimerización Radical por Transferencia de Átomo (ATRP)

El desarrollo de métodos de polimerización radical viviente/controlada ha sido un logro en la química de los polímeros sintéticos, debido a que el proceso radical es selectivo y tolerante ante la presencia de grupos funcionales e impurezas, razón por la cual los procedimientos de producción de polímeros controlados en la industria se ha estudiado desde hace varias décadas.⁶

En los últimos años ha habido un rápido desarrollo de este método, basado en un principio general formulado inicialmente por Otsu y Yoshida, en el cual se estableció un rápido equilibrio dinámico entre una pequeña cantidad de radicales libres en crecimiento y una gran mayoría de especies temporalmente desactivadas, llamadas especies durmientes.⁷

La polimerización por ATRP fue publicada en 1995 de manera independiente por los grupos de Wang y Matyjaszewski, y Kato Kamigaito, Sawamoto y Higashimura, empleando los sistemas catalíticos Cu y Ru, respectivamente.⁸

ATRP es una técnica muy flexible en cuanto a la tolerancia que tiene a la presencia de varios grupos funcionales y la gran variedad de monómeros vinílicos polimerizables de manera controlada, como son los esteres acrílicos, metacrilatos, acrilamidas, acrilonitrilo, estireno y sus derivados, entre otros.⁹

Es una técnica considerada como un sistema multicomponente, ya que está formado por monómeros, iniciadores, complejos organometálicos (catalizadores), ligantes, aditivos o co-catalizadores y disolventes, mismos que se describen a continuación.

Monómeros. Entre los monómeros que pueden ser polimerizables por ATRP satisfactoriamente se encuentran los vinílicos, básicamente los conjugados con el grupo éster, como los acrilatos y los metacrilatos, además del estireno y sus derivados. Un aspecto importante dentro de ATRP es la constante de equilibrio (K_{eq}) de la reacción de polimerización que es única para cada monómero. Los monómeros más comunes que han sido polimerizados de manera controlada son.¹⁰

- Estireno: monómeros ampliamente estudiados con diferentes sistemas catalíticos como: Cu, Fe y Ru. Los derivados estirénicos son atractivos para ser polimerizados por ATRP, debido a sus múltiples aplicaciones al obtener polímeros funcionalizados.
- Metacrilatos. Uno de los monómeros importantes es el metacrilato de metilo (MMA), dentro de los plásticos de ingeniería podemos encontrarlo como polimetilmetacrilato (PMMA), el cual puede obtenerse mediante polimerización en solución, suspensión y emulsión. El PMMA es completamente amorfo, pero tiene una alta resistencia y una estabilidad dimensio-

nal excelente debido a las cadenas poliméricas rígidas. Tiene claridad óptica, buena resistencia a la intemperie, resistencia al impacto. Los monómeros de tipo acrilato tienen diferentes aplicaciones tales como sustituto del vidrio en los lentes de seguridad, artículos escolares, entre otros.¹¹

Iniciadores. Los iniciadores en ATRP son un factor importante para que una polimerización proceda de manera controlada a una velocidad aceptable. Estos compuestos deben contener un halógeno capaz de ser transferido al complejo metálico para que pueda llevarse a cabo satisfactoriamente la reacción de polimerización.¹⁰

El enlace carbono-halógeno (C-X) del iniciador es activado homolíticamente por el metal de transición (catalizador) para generar las especies radicáticas o activas (radicales en crecimiento) que iniciaran la polimerización.¹⁶ Solo los iniciadores activos (halogenuros de alquilo) son los que se activan por el complejo metálico; es decir, aquellos halogenuros que contienen un grupo electro-atractor en el carbon α . Su activación depende de los sustituyentes (ciano, carbonilos, alquílicos, acrílicos, etc.), los cuales estabilizan a las especies activadas por el efecto inductivo y/o de resonancia.¹² Dicha estabilidad puede ser influenciada por el monómero a polimerizar y dar como resultado una lenta iniciación, causando un incremento de los pesos moleculares y dando valores de índices de polidispersidad (IPD) amplios.¹¹ Este paso es primordial en la etapa de iniciación ya que la relación molar entre el monómero/iniciador determina el peso molecular deseado, por lo que una iniciación rápida es importante para obtener polímeros con estructuras más definidas.

Sin embargo algunos iniciadores actúan satisfactoriamente y otros no dependiendo del monómero a polimerizar. Una guía experimental de utilidad consiste en seleccionar iniciadores de estructura química análoga al del monómero a polimerizar, además de considerar el sistema catalítico a emplear y la reactividad de los halogenuros de alquilo.¹³ Catalizadores (Complejos organometálicos). En este tipo de polimerización el papel más importante lo desempeña el catalizador, pues determina la posición de equilibrio en la transferencia de átomo y la dinámica del intercambio entre las especies activas y las durmientes (ver Figura 1).¹⁰

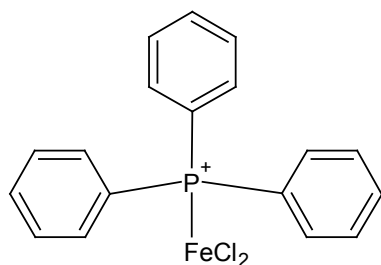


Figura 1. Ejemplo de sistemas catalíticos usados en ATRP.

Estos compuestos generalmente se encuentran en estado de oxidación bajo. Para que un complejo metálico presente una buena actividad catalítica en ATRP, debe mostrar ciertas características como¹⁴:

- El centro metálico de transición debe tener dos estados de oxidación fácilmente accesibles para un electrón.⁸

- El centro del metal debe de tener afinidad por el halógeno (procedente del iniciador).
- El metal debe expandir su número de coordinación sobre la oxidación y acomodar selectivamente un halógeno.
- El ligante o los ligantes deben de acomplejar al metal de una manera relativamente fuerte.¹¹

En la actualidad existen diferentes compuestos organometálicos que actúan como catalizadores activos a ATRP a base de Ru, Fe, Ni, Rh y Cu, por mencionar algunos, siendo estos últimos los mayormente empleados por ser los más económicos.¹⁵

Ligantes. En las polimerizaciones llevadas a cabo mediante sales de Cu (I) es frecuente que el complejo se forme in situ durante el proceso. Esta manera de iniciar la polimerización es de crucial importancia la selección de los ligantes para lograr ajustar el potencial Red-Ox del centro metálico, para que posea una apropiada reactividad dinámica de transferencia de átomo. Existen diversos compuestos que actúan como excelentes ligantes en ATRP. En los que su actividad decrece con el número de sitios de coordinación que ocupen observándose la siguiente tendencia en actividad: ligantes tetradentados (N4) > tridentados, (N3) > bidentados, (2) >> monodentado y con el número de carbonos, como se puede ver en la Figura 2.

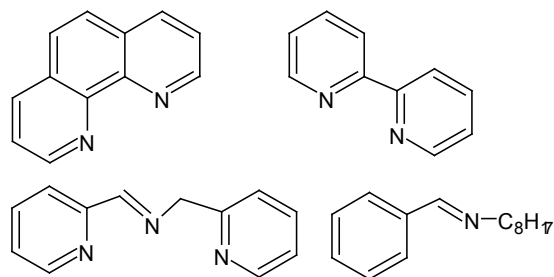


Figura 2. Ejemplos de ligantes en ATRP.

Aditivos o Co-catalizadores. Una característica importante para ATRP es la tolerancia a una gran variedad de grupos funcionales presentes tanto en monómeros como en los disolventes usados, por el contrario se ha observado que la adición de agua, fenol y alcoholes alifáticos han presentado un marcado efecto en el incremento de la velocidad y a veces en el control de la polimerización al usar sistemas catalíticos de Cu.¹⁰ ATRP es moderadamente sensible a la presencia de oxígeno, cuando este está presente puede ocasionar que el catalizador pierda su actividad, sin embargo en algunos casos la presencia de oxígeno puede promover la producción de peróxidos que pueden actuar como iniciadores en la reacción de polimerización.⁸

El uso de aditivo o co-catalizadores tiene como finalidad acelerar la velocidad de la reacción de polimerización, aunque no se ha establecido con precisión el mecanismo de acción de diferentes compuestos que actúan como co-catalizadores.

Disolventes. Las polimerizaciones de ATRP pueden llevarse a cabo en masa, solución o en sistemas heterogéneos (emulsión y suspensión). Existen diferentes disolventes usados en ATRP como benceno, tolueno, anisol, difenileter, acetato de etilo, DMF, alcoholes, dióxido de carbono, etc.² El disolvente en casos especiales es necesario cuando el polímero es insoluble en el monómero, sin

embargo existen algunos factores que se deben tomar en cuenta en la selección del disolvente para tratar de minimizar las reacciones de transferencia al solvente que puedan presentarse.³

Mecanismo de ATRP

Una de las principales características de ATRP, es que involucra complejos organometálicos y de coordinación los cuales actúan como catalizadores o controladores de reacción.¹¹ ATRP está basado en un ciclo catalítico, que involucra un rápido equilibrio entre los radicales propagantes (P_n^{\cdot}) y la especie durmiente (P_n-X), cuya concentración está determinada por las constantes de activación (K_{act}) y desactivación (K_{desac}). Este equilibrio se establece en función de una reacción reversible de oxidación-reducción, el cual se activa hemolíticamente el enlace C-X del iniciador, y posteriormente de las especies durmientes.⁷ En la reacción inversa el complejo metálico en estado de oxidación desactiva el radical en crecimiento (ver Figura 3).

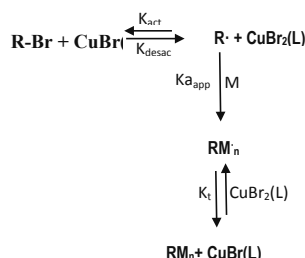


Figura 3. Reacción general de ATRP.

Una ATRP exitosa no solamente tendrá una pequeña contribución de cadenas terminadas, sino también un crecimiento uniforme de todas ellas, lo cual se lograra a través de la rápida iniciación y desactivación reversible de las especies propagantes.¹⁰ Cuando la iniciación es más rápida, o por lo menos comparable a la magnitud de la propagación los polímeros obtenidos tendrán pesos moleculares con distribuciones estrechas, de 1.01 a 1.05.¹⁶ Para que una polimerización viviente sea controlada, la eficiencia del iniciador debe ser total, la velocidad debe ser superior o igual a la propagación, y debe existir un equilibrio.¹⁰ Por medio de ATRP se pueden obtener macromoléculas definidas en cuanto a composición, topología y funcionalidad (Figura 4).

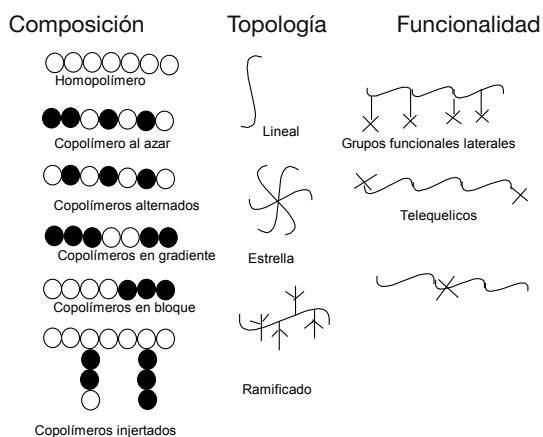


Figura 4. Macromoléculas obtenidas por ATRP con diferentes sistemas catalíticos.

Nanomateriales obtenidos por ATRP

En los últimos años los nanomateriales a base de polímeros han atraído un interés considerable en la investigación, con el objetivo de obtener materiales de alto rendimiento. La incorporación de nanopartículas en la matriz polimérica, tales como nanotubos de carbono (NTC) ha mejorado satisfactoriamente tanto las propiedades mecánicas como térmicas de los nanomateriales resultantes.¹⁷

Existen diferentes caminos para obtener este tipo de nanomateriales sin embargo, el crecimiento directo de cadenas de polímero en las nanopartículas, se ha vuelto más popular ya que se pueden obtener recubrimientos de cadenas con estructuras, espesores y densidades específicas, utilizando este método de injerto.⁴

En particular el de ATRP el cual ha sido adaptado para la preparación de polímeros recubiertos con nanopartículas. Esto se debe a la buena interacción de los grupos funcionales, las condiciones de reacción suaves y la preservación de los grupos terminales activos.¹⁸

En la literatura se ha encontrado que los nanomateriales deben tener una buena dispersión de los NTC en el polímero para lograr un mejor rendimiento resultante. ATRP ha sido utilizada para polimerizar monómeros de vinilquinolina sobre NTC, para obtener cadenas ópticamente activas lo que permite la obtención de materiales híbridos; logrando combinar las propiedades electrónicas de los NTC con las del polímero.¹⁷

Además se ha reportado la obtención de nanomateriales poliméricos, al hacer crecer cadenas de poli(metacrilato 2-dietilaminoetil) con NTC mediante vía ATRP, dando lugar a nanomateriales poliméricos con mejores propiedades.¹²

CONCLUSIONES

La ATRP es una técnica que hoy en día ayuda a la obtención de nanomateriales, en el cual nos permite la obtención de características deseadas y/o específicas empleando matrices poliméricas de una forma simple y controlada. ATRP es una técnica que en el transcurso de los años ha ido mejorando, por lo que hoy en día se han desarrollado diversas variaciones con el fin de superar las limitaciones de ATRP antes usada, y por consiguiente lograr obtener polímeros de forma definida.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al CONACyT por la beca No. 511901, otorgada a la Q. Leticia Arizbeth Ramírez Mendoza, dentro del posgrado en Ciencia y Tecnología de Materiales, y al proyecto SEP-CB-2011-01-167903.

REFERENCIAS

1. Mark E., Polymer Data Handbook. Oxford University Press. Londres. 2012.
2. Odian G., Editorial John Wiley & Sons. New York. 2004.
3. Vicent S., Alvarez J., Zaragoza M., "Los polímeros, Ciencia y tecnología de Polímeros", N. 127, Valencia España, 2012.

-
4. Tang W., Wang Y., "Effect of Ligand Structure on Activation Rate Constants in ATRP", *Macromolecules*, No. 39, pp. 4953-4959, 2012.
 5. Ying T., Zhenping C., Zhang Z., Xiulin Z., Zhou N., "Mechanism study and molecular desing in controlled/living radical polymerization", *Science China*, No. 8, pp. 1605-1619, 2012.
 6. Matyjaszewski, K., "Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP); Current Status and Future Perspectives", *Macromolecules*, No.45, pp. 4010-4039, 2012.
 7. Otsu, T.; Yoshida, M., *Makromol. Chem., Rapid Commun*, No.3, pp. 127-132, 2013.
 8. Wang J., Matyjaszewski K., "Controlled/living radical polymerization atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes", *J. Am. Chem. No. 117*, pp. 5614-5615, 2012.
 9. Chan N., Meuldijk J., Cunningham M., Hutchinson R., "Continuous ARGET ATRP of methyl methacrylate and butyl acrylate in a stirred tank reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, No. 52, pp. 11931- 11942, 2013.
 10. Ran J., Wu L., Zhenghui Z., Tongwen X., "Atom transfer radical polymetization (ATRP): A versatile and forceful tool for functional membranes", *Elsevier*. No. 39, pp. 124-144, 2014.
 11. Qiu X., Xueqin R., Shuwen H., "Fabrication of dual-responsive cellulose-based membrane via simplified surface-initiated ATRP", *Carbohydrate Polymers*. No. 92, pp. 1887-1895, 2014.
 12. Kumar M., Chung J., Hyun S., "Cotrolled atom transfer radical polymerization of MMA onto the surface of high-density functionalized graphene oxide", *Nano-scale Research Letters*. No. 9, pp. 680-749, 2014.
 13. Seok W., Sung R., "Improvement of interfacial interaction via ATRP in polycarbonate/carbon nanotube nanocomposites", *Elsevier*. No. 375, pp. 55-60, 2012.
 14. Zhang Y., Wang Y., "ATRP of methyl acrylate with metallic zinc, magnesium and iron as reducinh agents and supplemental activators, *Macromolecules*. No. 44, pp. 683-685, 2013.
 15. Wang M., Yuan J., Xiaobo H., "Grafting of carboxybetaine brush onto cellulose membranes via surface initiated ARGET-ATRP for improving blood compatibility", No. 103, pp. 52-58, 2013.
 16. Jing M., Hou C., DeLong L., Guangxi Z., "Synthesis of polyacrylonitrile using ATRP in emulsion", *Materials Science and Engineering*. No. 33, pp. 570-574, 2013.
 17. Castelaín M., Salvagione J., Martinez G., "Funcionalización de nanotubos de carbono con polímeros mediante ARTP", *Revista Iberoamericana de Polimeros*. No. 12, pp. 239-254, 2012.
 18. Delgado C., Garcia V., "Funcionalización de NTC para la preparación de nanomateriales poliméricos", *CON-CYTEG*. No. 6, pp. 675-692, 2012.